

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181524

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C09B 47/00  
B41M 5/26  
G11B 7/24

(21)Application number : 11-366117

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 24.12.1999

(72)Inventor : MAEDA SHUICHI

**(54) COLORANT COMPRISING TRIAZOLE HEMIPORPHYRIN DERIVATIVE AND OPTICAL RECORDING MEDIUM USING SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium suitable for recording and reproduction with a blue semiconductor laser and to provide a colorant suitable therefor.

SOLUTION: This optical recording medium comprises a substrate and a recording layer formed thereon. The recording layer enables the recording and/or reproduction of information with a laser and contains a colorant comprising a triazole hemiporphyrin derivative.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-181524  
(P2001-181524A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 B 47/00		C 0 9 B 47/00	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6 5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 1 6	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-366117

(22) 出願日 平成11年12月24日 (1999.12.24)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 前田 修一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA32

EA43 FA01 FB42

5D029 JA04

(54) 【発明の名称】 トリアゾールヘミボルフィリン誘導体からなる色素およびこれを用いた光学記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 青色半導体レーザーによる記録再生に適した光学記録媒体と、これに好適に使用できる色素を提供する。

【解決手段】 基板上に、レーザーによる情報の記録および/または再生が可能な記録層を有する光学記録媒体であり、該記録層にトリアゾールヘミボルフィリン誘導体からなる色素を含有することを特徴とする光学記録媒体。

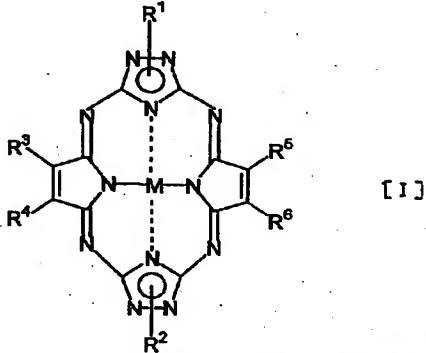
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、レーザーによる情報の記録および／または再生が可能な記録層を有する光学記録媒体であり、該記録層にトリアゾールヘミボルフィリン誘導体からなる色素を含有することを特徴とする光学記録媒体。

【請求項2】 トリアゾールヘミボルフィリン誘導体が、下記一般式【1】

【化1】



(式中、R<sup>1</sup> ないし R<sup>6</sup> は各々独立に、水素原子または任意の置換基を表す。なお R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup>、および R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> は、各々結合して環を形成していても良い。Mは水素原子または金属原子を表す。) で表される、請求項1記載の光学記録媒体。

【請求項3】 R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup>、および R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> が結合して、各々独立に、置換されていてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する、請求項2記載の光学記録媒体。

【請求項4】 R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が、各々独立に水素原子、アルキル基、アルキレン基、炭化水素環基または複素環基を表し、これらの基がいずれも更に置換基を有していても良い、請求項2または3記載の光学記録媒体。

【請求項5】 R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup>、および R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> が結合して、各々独立に、置換基を有していても良いベンゼン環またはナフタレン環を形成することを特徴とする、請求項2ないし4の何れかに記載の光学記録媒体。

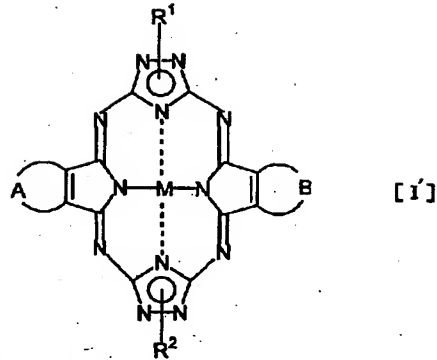
【請求項6】 R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が、各々独立に、置換基を有していても良い炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基である、請求項2ないし5の何れかに記載の光学記録媒体。

【請求項7】 情報の記録および／または再生に使用されるレーザーの波長が、350～530nmである、請求項1ないし6の何れかに記載の光学記録媒体。

【請求項8】 下記一般式【1'】

【化2】

2



10

(式中、環Aおよび環Bは、これらが結合している炭素原子と共に、置換されていてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルキレン基、炭化水素環基または複素環基を表し、これらはいずれも置換されていてもよい。Mは水素原子または金属原子を表す。) で表されるトリアゾールヘミボルفيرin誘導体からなる色素。

20 【請求項9】 環Aおよび環Bが、各々独立にフェニル基またはナフチル基を形成し、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が、各々独立に炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表すことを特徴とする、請求項8記載のトリアゾールヘミボルفيرin誘導体からなる色素。

【請求項10】 トリアゾールヘミボルفيرin誘導体からなる、光学記録媒体用色素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機色素を記録層に用いた追記型光学記録媒体と、これに好適な色素に係わるものであり、詳しくは青紫色レーザー対応の追記型光学記録媒体と、これに適した色素に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、発振波長の短い半導体レーザーの開発が進められ、従来使用されているレーザーの波長780nm、830nmよりも短波長のレーザー光を用いた高密度の記録再生可能な光学記録媒体が求められている。従来提案されている光学記録媒体としては、光磁気記録媒体、相変化記録媒体、カルコゲン酸化物光記録媒体、有機色素系光記録媒体等があるが、これらの中で有機色素系光記録媒体は、コスト的に安価で且つ製造プロセス工程も容易であるという点で優位性を有するものと考えられている。

【0003】 現在、有機色素系光学記録媒体には、反射率の高い金属層を有機色素層の上に積層したタイプのCD-Rが量産化され広く知られているが、このCD-Rの記録再生に使用されるレーザーよりもさらに短波長の赤色半導体レーザーで記録する高密度の有機色素系光学記録媒体(DVD-R)も開発され、実用化されてい

る。しかし、より短波長のレーザー発振が可能になるに従い、さらに短波長のレーザー、即ち青紫色半導体レーザー（波長350～530nm）による記録再生可能な光学記録媒体の必要性が高まってくる。

#### 【0004】

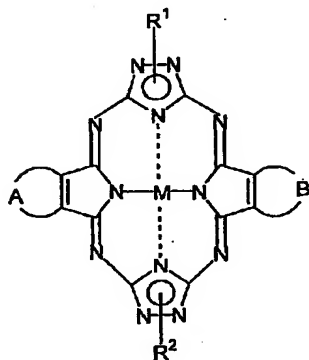
【発明が解決しようとする課題】一般、CD-R或いはDVD-Rとして使用されている光学記録媒体は、短波長の青紫色半導体レーザーで記録再生すると、反射率が低く記録再生ができないという問題を有している。本発明は、青紫色半導体レーザーによって記録再生が可能な有機色素系光学記録媒体を提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは青紫色半導体レーザーに高い感受性を有する有機色素について種々検討した結果、トリアゾールヘミボルフィリン誘導体が青紫色半導体レーザーに対応する光学記録媒体の記録層に使用し得ることを知得し本発明に到達した。すなわち本発明の要旨は、基板上に、レーザーによる情報の記録および／または再生が可能な記録層を有する光学記録媒体であり、該記録層にトリアゾールヘミボルフィリン誘導体からなる色素を含有することを特徴とする光学記録媒体に存する。また、本発明は、下記一般式【1'】

#### 【0006】

#### 【化3】



【1'】

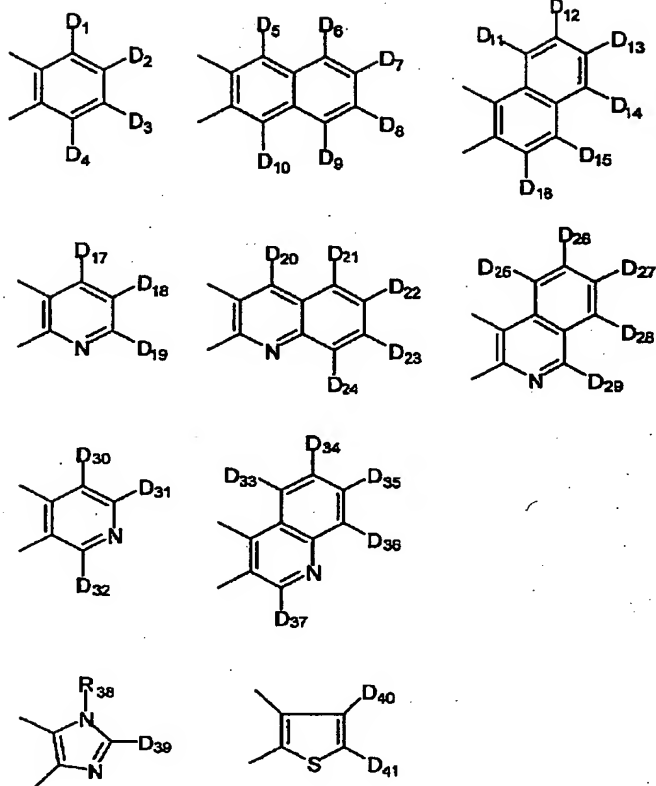
【0007】（式中、環Aおよび環Bは、これらが結合している炭素原子と共に、置換されていてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルキレン基、炭化水素環基または複素環基を表し、これらはいずれも置換されていてもよい。Mは水素原子または金属原子を表す。）で表されるトリアゾールヘミボルفيرリン誘導体からなる色素に存する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明につき詳細に説明する。本発明の光学記録媒体は、記録層にトリアゾールヘミボルفيرリン誘導体からなる色素を含むことが特徴であるが、該トリアゾールヘミボルفيرリン誘導体としては、前記一般式【1】で表される化合物が好ましい。一般式【1】において、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は各々結合して環を形成していてもよい。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合してなる環を環A、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が結合してなる環を環Bとすると、環Aおよび環Bとしては、これらが結合している炭素原子と共に、置換されていてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するものが好ましく、より好ましくは下記のもの挙げられる。

#### 【0009】

#### 【化4】



【0010】(式中、D<sub>1</sub>～D<sub>41</sub>は、各々独立に水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ホルミル基；ヒドロキシ基；カルボキシル基；スルホン酸基；ニトロ基；シアノ基；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基等の炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～6の環状アルキル基が挙げられ、置換アルキル基としては、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシプロピル基等のヒドロキシ置換アルキル基；カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基等のカルボキシ置換アルキル基；シアノメチル基、2-シアノエチル基等のシアノ置換アルキル基；2-アミノエチル基等のアミノ置換アルキル基；2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2-クロロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基等のハロゲン置換アルキル基；2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-*n*-プロポキシエチル基、2-*n*-ブトキシエチル基、2-*iso*-ブトキシエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、3-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基、2-メトキシプロピル基等のアルコキシ

置換アルキル基；2-アリルオキシエチル基等のアルケニルオキシ置換アルキル基、2-アセチルオキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-*n*-ブチルオキシエチル基、2-*iso*-ブチルオキシエチル基、2-トリフルオロアセチルオキシエチル基等のアリルオキシ置換アルキル基等が挙げられる。

【0011】また、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等の炭素数1～10の直鎖または分岐のアルコキシ基が挙げられ、置換アルコキシ基としては、2-クロロエトキシ基、3-クロロプロポキシ基、2-クロロプロポキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロ-*n*-プロポキシ基等のハロゲン置換アルコキシ基やシクロヘキシルオキシ基、ノルボルネオキシ基等の環状アルキルオキシ基等が挙げられる。

【0012】ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の炭素数2～10の直鎖または分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキシニル基等の炭素数3～10の環状アルケニル基が挙げられ、置換アルケニル基としては、2-プロモビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、1, 2-ジプロモビニル基、1, 2-ジプロモプロベニル基等のハロゲン置換アルケニル基等が挙げられる。メチルチオ基、エチルチ

オ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基等の炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキルチオ基が挙げられ、置換アルキルチオ基としては、2-クロロエチルチオ基、3-クロロプロピルチオ基、2-クロロプロピルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基等のハロゲン置換アルキルチオ基等が挙げられる。アミノ基の他に、置換アミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基等のアルキル置換アミノ基等が挙げられる。その他に、アセチル基、プロピオール基、ブチリル基、イソブチリル基、パレリル基、イソパレリル基、ヒバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基等の炭素数2~7のアルキルカルボニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基等の炭素数2~7のアルコキシカルボニル基がある。メトキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルエチル基等の炭素数3~7のアルコキシカルボニルアルキル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基等の炭素数1~6のアルキルスルホニル基；アシルアミノ基；カーバメート基；スルホンアミノ基；カルボン酸エステル基；カルバモイル基；スルファモイル基、スルホン酸エステル基；フェニル基、ナフチル基等の置換基を有しても良い炭素数6~16のアリール基；置換基を有しても良い複素環が挙げられる。（置換基を有しても良いアリール基または複素環の場合は、そのアリール基または複素環の置換基は特に制限されないが、例として環A、Bの置換基と同様のものが挙げられる。）

【0013】環A、Bに対する置換基 $D_1 \sim D_{11}$ として挙げたもののうち好ましい基は、水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基；炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基；炭素数1~6のハロゲン置換アルキル基；炭素数1~5のアルコキシ基；炭素数1~5のアルキルチオ基；炭素数2~4のアルキルカルボニル基；置換基を有しても良いフェニル基またはナフチル基；置換基を有しても良い5員環の複素芳香環である。特に好ましいのは、水素原子；炭素数1~8の直鎖または分岐のアルキル基；炭素数1~8のアルコキシ基；炭素数1~8のアルキルチオ基；フェニル基；5員環の複素芳香環である。環Aおよび環Bとして最も好ましいのは、いずれもベンゼン環またはナフタレン環である。

【0014】環を形成しない場合の $R^3$  ないし $R^4$ 、お

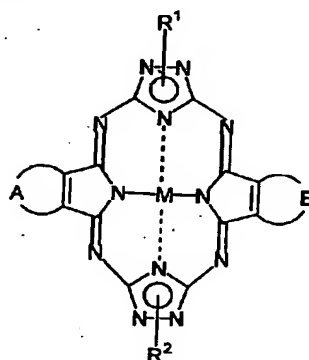
(5)

よび $R^1$ 、 $R^2$ は任意の置換基であり特に制限されないが、例えば、水素原子、および $D_1 \sim D_{11}$ として挙げられた置換基と同様のものが挙げられる。より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルキレン基、炭化水素環基または複素環基等が挙げられ、これらは更に置換されていてもよい。特に好ましくは、炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。

【0015】Mは、水素原子または金属原子を示し、金属原子は好ましくは2価の金属イオンを示し、特に好ましくは、Ca、Mg、Zn、Cu、Ni、Pd、Fe、Pb、Co、Pt、Cd、Ru等が挙げられる。 $R^1$  ないし $R^4$  ( $R^1$  と $R^4$  が結合してなる環Aおよび $R^1$  と $R^4$  が結合してなる環Bを含む)につき、各々好ましい基は上述の通りであるが、これらを組み合わせてなる一般式【1】の化合物としては、下記一般式【1'】で表されるものが好ましい。下記一般式【1'】

【0016】

【化5】



【1'】

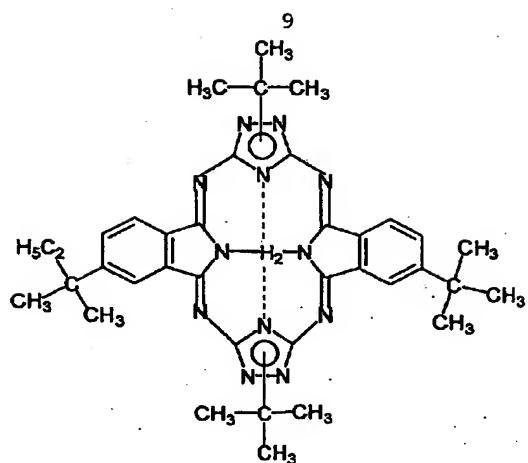
【0017】(式中、環Aおよび環Bは、これらが結合している炭素原子と共に、置換されていてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する。 $R^1$ 、 $R^2$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルキレン基、炭化水素環基または複素環基を表し、これらはいずれも置換されていてもよい。Mは水素原子または金属原子を表す。)で表されるトリアゾールヘミボルフィリン誘導体からなる色素。一般式【1】で表される化合物の好ましい例としては下記のもの挙げられる。

【0018】

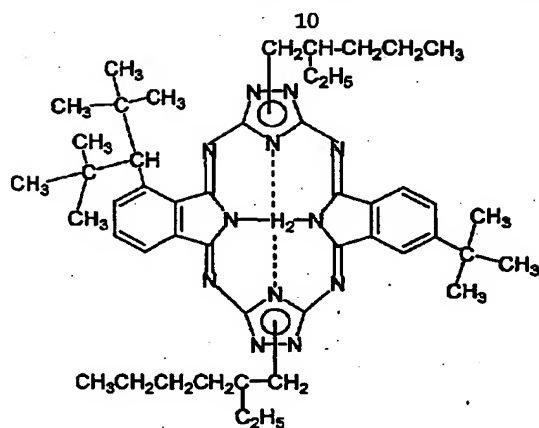
【化6】

(6)

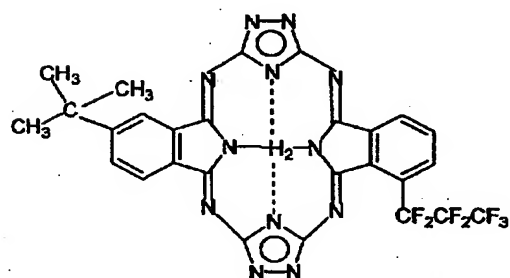
特開2001-181524



10



20



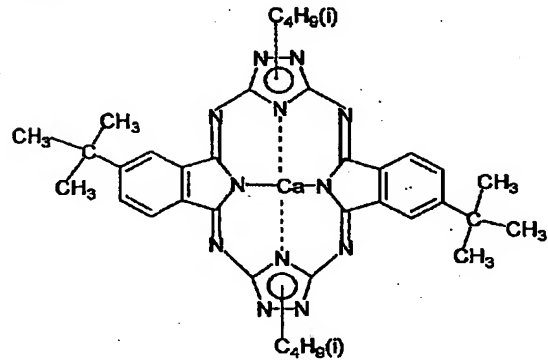
[0020]

[化8]

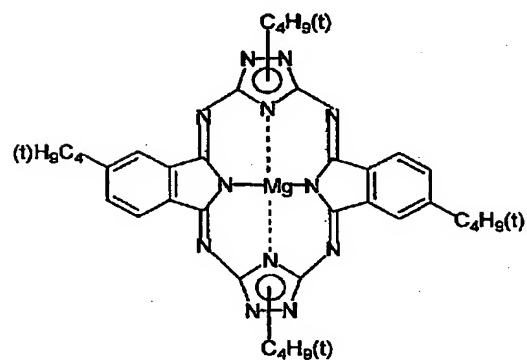
[0019]

[化7]

30



40



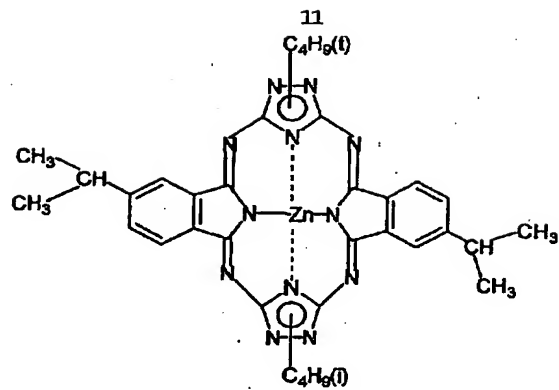
[0021]

50 [化9]

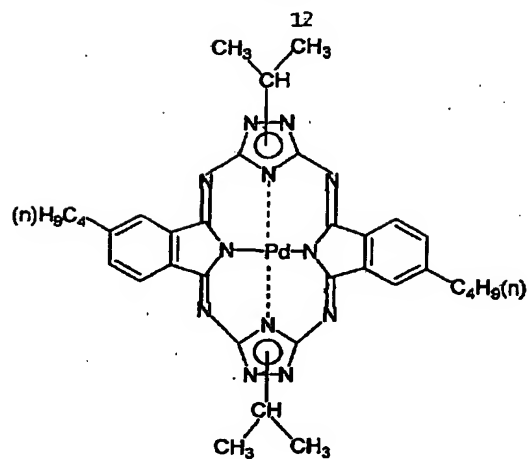


(7)

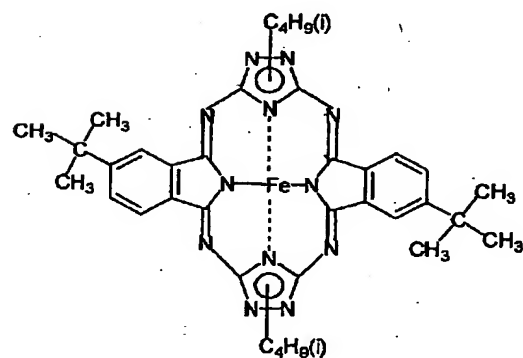
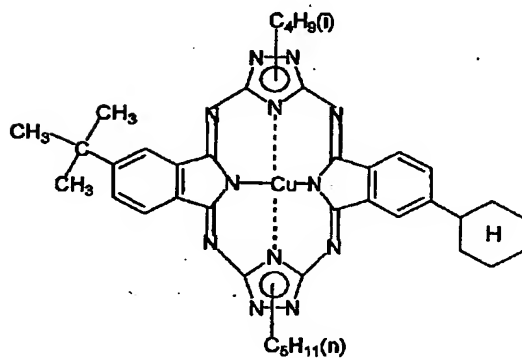
特開2001-181524



10



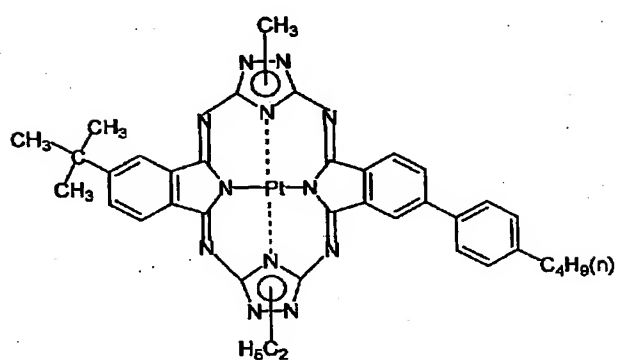
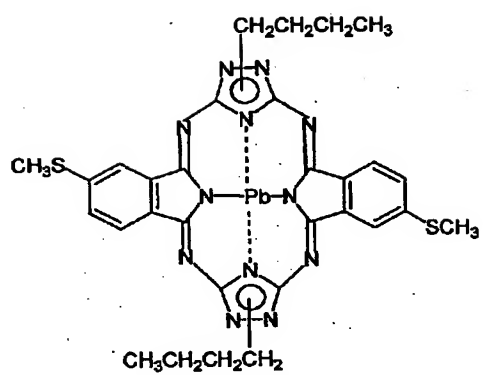
20



[0022]  
[化10]

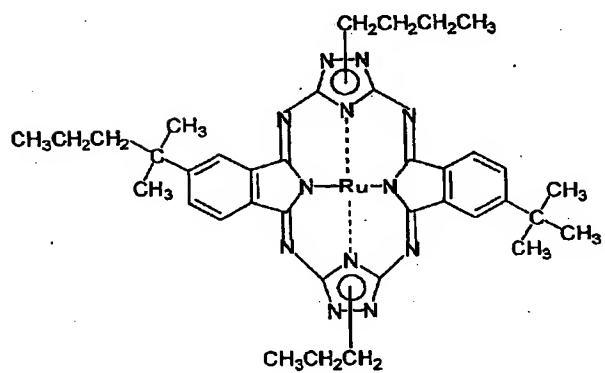
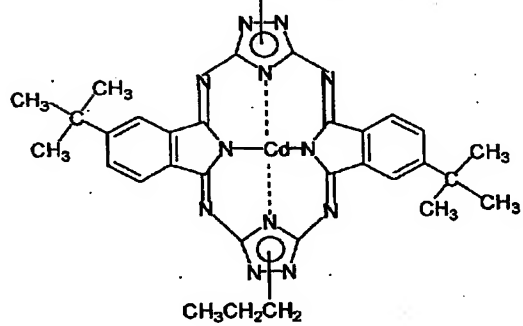
[0023]  
[化11]

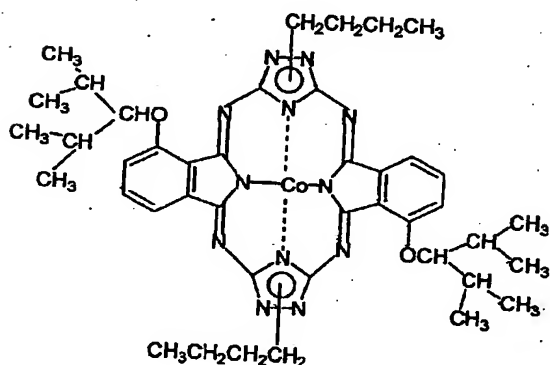
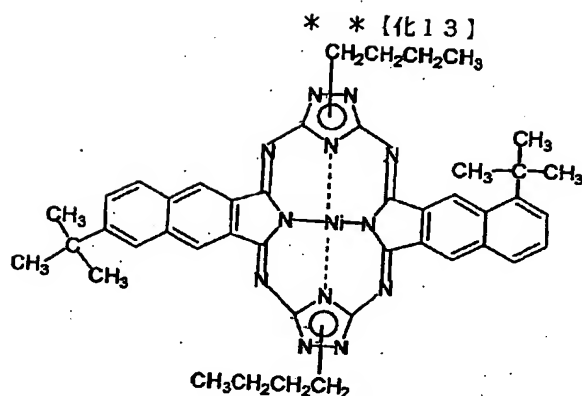
(8)



[0024]

\* \* [化12]  
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

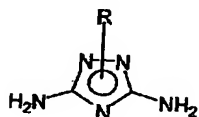




【0026】本発明に使用される一般式〔I〕で示される骨格を有する化合物の製法は、特に限定されないが、例えば次の方法が用いられる。一般式〔II〕

【0027】

[化14]

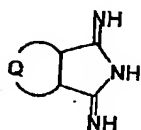


〔II〕

【0028】(式中、Rは一般式〔I〕におけるR'またはR'と同義)で表されるジアミン化合物と一般式〔III〕

【0029】

[化15]



〔III〕

【0030】(式中、Qは一般式〔I'〕における環Aまたは環Bと同義)で表されるイソインドリン化合物を不活性な有機溶媒(例えばエトキシエタノール)中にて30分~24時間還流することにより、高収率で無金属

体が得られる。次に、得られた無金属体を有機溶媒(例えばジメチルホルムアルデヒド)中にて30分~24時間還流することにより金属体を高収率で得ることができる。なお具体的には、合成法は下記文献に準じて実施した。

T. Torres et al. Liebigs Ann. 1995 495-499

T. Torres et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995 419

【0031】これら本発明のトリアゾールヘミボルフィリン誘導体からなる色素は、例えば該色素を含む溶液から記録層の成膜を形成する際の、薄膜形成性に優れているので、光学記録媒体の記録層に使用する色素として極めて有用である。また本発明の金属キレート色素は、該色素を含有する記録層が、より短い波長(350~500nm)領域にレーザー光による記録再生に適した強度の吸収を有しているため、短波長レーザーに対応する記録再生用光学記録媒体に使用する色素として、極めて有用である。

【0032】本発明の光学記録媒体は、基本的には基板と前記化合物を含む記録層とから構成されるものであるが、さらに必要に応じて基板上に下引き層、金属反射層、保護層等を設けても良い。好ましい層構成の一例としては、記録層上に金、銀、アルミニウムのような金属

反射層および保護層を設けた高反射率の媒体が挙げられる。以下、この構造の媒体を例に、本発明の光学記録媒体について説明する。

【0033】本発明の光学記録媒体における基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。このような材質としては、例えばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂（特に非晶質ポリオレフィン）、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂からなるもの、ガラスからなるもの、ガラス上に光硬化性樹脂等の放射線硬化樹脂から成る被覆層を設けたもの等を用いることができる。

【0034】高生産性、コスト、耐吸湿性の点からは、射出成型ポリカーボネートが好ましい。耐薬品性、耐吸湿性等の点からは、非晶質ポリオレフィンが好ましい。また高速応答性等の点からは、ガラス基板が好ましい。記録層に接して樹脂基板または樹脂層を設け、その樹脂基板または樹脂層上に記録再生光の案内溝やビットを有してもよい。案内溝がスパイラル状の場合、この溝ピッチが0.5～1.2μm程度であることが好ましい。

【0035】基板上、または必要に応じて下引き層等を設けた上に、本発明の化合物を含む記録層を形成する。記録層の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等一般に行われている薄膜形成法が挙げられる。

【0036】量産性、コスト面からはスピンコート法が特に好ましい。また、記録層の膜厚を薄くできるという点からは、真空蒸着法等の蒸着法が好ましい。スピンコート法による成膜の場合、回転数は500～5000rpmが好ましく、スピンコートの後、場合によっては加熱あるいは溶媒蒸気にあてる等の処理を行っても良い。

【0037】ドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等の塗布方法により記録層を形成する場合の塗布溶媒としては、基板を侵さない溶媒であればよく、特に限定されない。例えば、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；n-ヘキサン、n-オクタン等の鎖状炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の環状炭化水素系溶媒；テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロブタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシカルボン酸エステル系溶媒等が挙げられる。

【0038】また、記録層は、記録層の安定や耐光性向上のために、一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キ

レート化合物（例えば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオ- $\alpha$ -ジケトン等）等や、記録感度向上のために金属系化合物等の記録感度向上剤を含有していても良い。ここで金属系化合物とは、遷移金属等の金属が原子、イオン、クラスター等の形で化合物に含まれるものを言い、例えばエチレンジアミン系錯体、アゾメチン系錯体、フェニルヒドロキシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、ジオキシム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ビリジルトリアジン系錯体、アセチルアセトナート系錯体、メタロセン系錯体、ポリフィリン系錯体のような有機金属化合物が挙げられる。金属原子としては特に限定されないが、遷移金属であることが好ましい。

【0039】さらに、必要に応じて他系統の色素を併用することもできる。他系統の色素としては、主として記録用のレーザー波長域に適度な吸収を有するものであればよく、特に制限されない。また、CD-Rのような770～830nmから選ばれた波長の近赤外レーザーやDVD-Rのような620～690nmから選ばれた赤色レーザーでの記録に適する色素を併用して、複数の波長域でのレーザーによる記録に対応する光学記録媒体とすることもできる。

【0040】他系統の色素としては含金属アゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、シアニン系色素、アゾ系色素、スクアリリウム系色素、含金属インドアニリン系色素、トリアリールメタン系色素、メロシアニン系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、キサンテン系色素、オキサジン系色素、ビリリウム系色素等が挙げられる。

【0041】さらに、必要に応じて、バインダー、レベリング剤、消泡剤等を併用することもできる。好ましいバインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられる。記録層の膜厚は、記録方法等により適した膜厚が異なるが、特に限定するものではないが、通常50～300nmである。

【0042】記録層の上には反射層を形成してもよく、その膜厚は好ましくは、厚さ50～300nmである。反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の十分高いもの、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Cr及びPdの金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。この中でもAu、Al、Agは反射率が高く反射層の材料として適している。これらを主成分とする以外に下記のものを含んでいてもよい。例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、C

u、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属及び半金属を挙げることができる。なかでもAgを主成分としているものはコストが安い点、高反射率が出やすい点、更に後で述べる印刷受容層を設ける場合には地色が白く美しいものが得られる点等から特に好ましい。ここで主成分とは含有率が50%以上のものをいう。

【0043】金属以外の材料で低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、反射層として用いることも可能である。反射層を形成する方法としては、例えば、スパッタ法、イオンブレーティング法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられる。また、基板の上や反射層の下に反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上等のために公知の無機系または有機系の中間層、接着層を設けることもできる。

【0044】反射層の上に形成する保護層の材料としては、反射層を外力から保護するものであれば特に限定されない。有機物質の材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。また、無機物質としては、SiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等が挙げられる。

【0045】熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等は適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。UV硬化性樹脂は、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等のアクリレート系樹脂を用いることができる。これらの材料は単独であるいは混合して用いても良いし、1層だけではなく多層膜にして用いても良い。

【0046】保護層の形成方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法等の塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、この中でもスピンコート法が好ましい。保護層の膜厚は、一般に0.1~100μmの範囲であるが、本発明においては、3~30μmが好ましい。

【0047】また、反射層面に更に基板を貼り合わせてもよく、また反射層面相互を内面とし対向させ光学記録媒体2枚を貼り合せても良い。基板鏡面側に、表面保護やゴミ等の付着防止のために紫外線硬化樹脂層や無機系薄膜等を成膜してもよい。なお、記録再生光の入射面ではない面に、インクジェット、感熱転写等の各種プリンタ、あるいは各種筆記具にて記入（記録）が可能な印刷受容層を形成することもできる。

【0048】本発明の光学記録媒体について使用されるレーザー光は、高密度記録のため波長は短いほど好ましいが、特に350~530nmのレーザー光が好ましい。かかるレーザー光の代表例としては、中心波長41

0nm、515nmのレーザー光が挙げられる。波長350~530nmの範囲のレーザー光の一例は、410nmの青紫色または515nmの青緑色の高出力半導体レーザーを使用することにより得ることができるが、その他、例えば、(a)基本発振波長が740~960nmの連続発振可能な半導体レーザー、または(b)半導体レーザーによって励起され、且つ基本発振波長が740~960nmの連続発振可能な固体レーザーのいずれかを第二高調波発生素子(SHG)により波長変換することによっても得ることができる。

【0049】上記のSHGとしては、反転対称性を欠くピエゾ素子であればいかなるものでもよいが、KDP、ADP、BNN、KN、LBO、化合物半導体等が好ましい。第二高調波の具体例としては、基本発振波長が860nmの半導体レーザーの場合、その倍波の430nm、また半導体レーザー励起の固体レーザーの場合は、CrドープしたLiSrAlF<sub>6</sub>結晶(基本発振波長860nm)からの倍波の430nm等が挙げられる。

【0050】上記のようにして得られた本発明の光学記録媒体への記録は、基板の両面または片面に設けた記録層に0.4~0.6μm程度に集束したレーザー光を照射することにより行う。レーザー光の照射された部分には、レーザー光エネルギーの吸収による、分解、発熱、溶解等の記録層の熱的変形が起こり、光学的特性が変化する。記録された情報の再生は、レーザー光により、光学的特性の変化が起きている部分と起きていない部分の反射率の差を読みとることにより行う。

【0051】

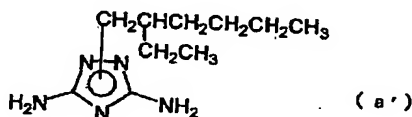
【実施例】以下実施例によりこの発明を具体的に説明するが、かかる実施例はその要旨を越えない限り、本発明を限定するものではない。

製造例1

構造式(a')

【0052】

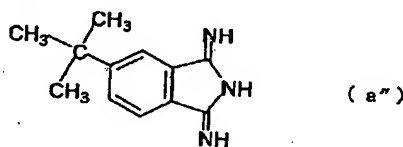
【化16】



【0053】で示されるジアミン化合物2.1gと下記構造式(a'')

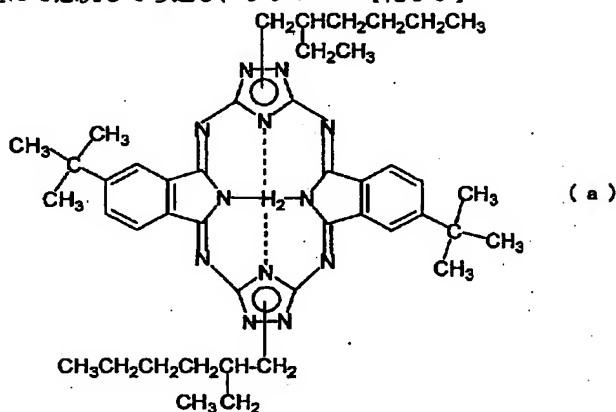
【0054】

【化17】



【0055】で示されるイソインドリン化合物2.0gとをエトキシエタノール20ml中に混合し、還流下9

時間攪拌反応した。一夜放置後、1 mlの水を添加して \* °Cで乾燥して、1.0 gの下記構造式(a)を得た。  
 攪拌したのち、ろ過、水洗し粗生成物を得た。次いで5 【0056】  
 0 mlのメタノールにて室温にて懸洗してろ過し、50\* 【化18】



### 【0057】実施例1

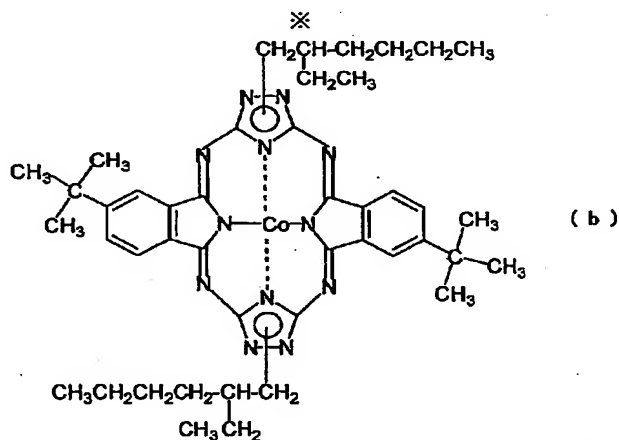
製造例1で得られた、上記構造式(a)で示される化合物(クロロホルム中でのλ<sub>max</sub>=372 nm、図-1に示す。)をオクタフルオロペンタノールに溶解し、1.0 wt%に調製した。これをろ過してできた溶解液を直径120 mm、厚さ1.2 mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法により塗布し、塗布後、100 °Cで30分間乾燥した。この塗布膜の最大吸収波長(λ<sub>max</sub>)は、図-2に示すように384 nmであった。

### 【0058】実施例2

※下記構造式(b)で示される化合物(クロロホルム中でのλ<sub>max</sub>=369 nm)をオクタフルオロペンタノールに溶解し、1.0 wt%に調製した。これをろ過してできた溶解液を直径120 mm、厚さ1.2 mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法により塗布し、塗布後、100 °Cで30分間乾燥した。この塗布膜の最大吸収波長(λ<sub>max</sub>)は、図-3に示すように426 nmであった。

【0059】

【化19】



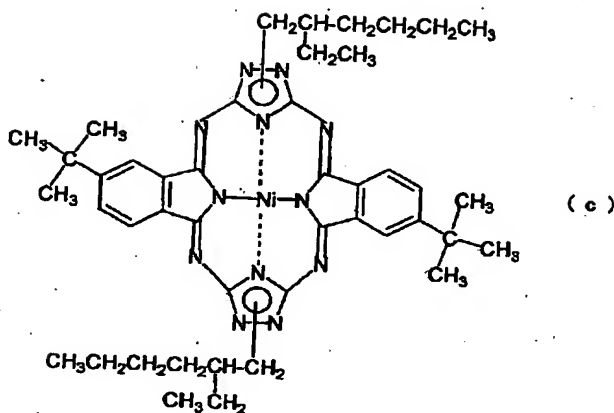
### 【0060】実施例3

下記構造式(c)で示される化合物(クロロホルム中でのλ<sub>max</sub>=370 nm)をテトラフルオロプロパノールに溶解し、1.0 wt%に調製した。これをろ過してできた溶解液を直径120 mm、厚さ0.6 mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法

により塗布し、塗布後、95 °Cで30分間乾燥した。この塗布膜の吸収波長(λ<sub>max</sub>)は、427 nmであった。

【0061】

【化20】



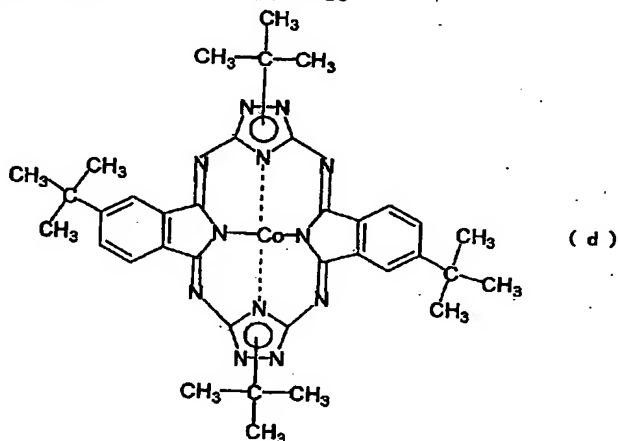
## 【0062】実施例4

下記構造式(d)で示される化合物(クロロホルム中での $\lambda_{\max}=371\text{nm}$ )をヘキサフルオロブタノールに溶解し、1.2wt%に調整した。これをろ過してできた溶解液を直径120mm、厚さ0.6mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法に\*

より塗布し、塗布後、95℃で30分間乾燥した。この塗布膜の吸収波長( $\lambda_{\max}$ )は、426nmであった。

【0063】

【化21】



【0064】これら実施例1ないし4で形成された、トリアゾールヘミポルフィリン誘導体から成る色素を含む塗布膜上に、例えばスパッタリング法等にて銀膜を成膜して反射層を形成し、更に紫外線硬化型樹脂をスピコート等にて塗布・UV照射により硬化させて保護層を形成し、光学記録媒体とすることができる。この光学記録媒体は、塗布膜の $\lambda_{\max}$ の値より、例えば中心波長410nmの半導体レーザーによる記録再生が可能であると考えられる。

【0065】

【発明の効果】本発明化合物の含有溶液は、短波長のレーザー光による記録再生に適した吸収を有する塗布膜を

形成することが出来、且つ成膜性にも優れているので、本発明化合物を用いた記録層を有する記録媒体は、短波長レーザーに対応する記録再生用光学記録媒体として有用である。

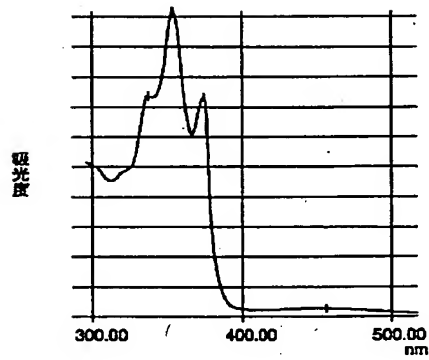
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における化合物(a)の、クロロホルム溶液中における吸収スペクトル

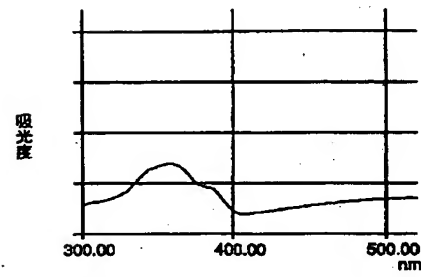
【図2】実施例1における化合物(a)の、塗布膜の吸収スペクトル

【図3】実施例2における化合物(b)の、塗布膜の吸収スペクトル

【図1】



【図2】



【図3】

